

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3818772 A1

⑳ Aktenzeichen: P 38 18 772.8
㉑ Anmeldetag: 2. 6. 88
㉒ Offenlegungstag: 7. 12. 89

㉓ Int. Cl. 4:
C08L 23/16

C 08 L 23/22
C 08 J 3/20
C 08 J 3/24
C 08 K 3/22
B 29 B 7/00
F 16 G 1/06
F 16 J 15/00
// (C08J 3/24,
C08K 3:22,3:06,3:30,
5:36)C09K 3/10,
B29K 9:00

DE 3818772 A1

㉔ Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

㉕ Zusatz zu: P 37 36 090.6

㉖ Erfinder:
Obrecht, Werner, Dipl.-Chem. Dr., 4130 Moers, DE;
Szentivanyi, Zsolt, Dr., 5090 Leverkusen, DE

㉗ Vulkanisierbare Kautschukmassen

Metallperoxid-enthaltende Kautschukmassen auf Basis von Kautschuk aus der Reihe, bestehend aus (i) EPDM und (ii) Butylkautschuk ergeben Vulkanisate mit verbesserten Eigenschaften.

DE 3818772 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung vulkanisierbarer Massen auf Kautschukbasis unter Verwendung bestimmter Peroxide und nach diesem Verfahren erhältliche Produkte sowie deren Verwendung zur Herstellung von Vulkanisaten.

Als Vulkanisationsbeschleuniger werden bekanntlich Substanzen bezeichnet, die die Vulkanisationszeit verkürzen oder eine Vulkanisation bei niedrigerer Temperatur ermöglichen; vgl. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Aufl., Urban & Schwarzenberg, München—Berlin 1957, S. 383 ff. Zur Entfaltung der vollen Wirksamkeit der Vulkanisationsbeschleuniger werden organische oder vorzugsweise anorganische Aktivoren mitverwendet. Die bedeutendsten anorganischen Aktivoren sind die Metalloxide, insbesondere Zinkoxid. In einzelnen Fällen wird auch Magnesiumoxid oder Calciumhydroxid verwendet.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß — gegebenenfalls unter teilweise oder vollständigem Verzicht auf die obengenannten Aktivoren — durch Zusatz bestimmter Peroxide Kautschukmassen zugänglich werden, die bei der Vulkanisation mit Schwefel und/oder Schwefelspendern zu Produkten mit verbessertem Druckverformungsrest (Compression Set), höherer Dichtungsbeständigkeit und geringerer Wärmebildung im Dauerschwingversuch (Flexometer) führen.

Aus der US-PS 34 03 136 ist die Verwendung von Zinkperoxid als Aktivator für als Vulkanisationsmittel eingesetzten Schwefel bekannt; das Schwefel/Peroxid-System wird jedoch ausschließlich für Kautschuke mit 1–40% Carboxylgruppen empfohlen. Daher war ein Vorteil dieses Systems bei Carboxylgruppen-freien Kautschuken nicht zu erwarten.

Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur Herstellung vulkanisierbarer Kautschukmassen durch Mischen von Kautschuk aus der Reihe bestehend aus (i) EPDM und (ii) Butylkautschuk und Zusätzen, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Kautschuk neben Schwefel und/oder Schwefelspender 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 5, Gew.-%, bezogen auf Kautschuk, Peroxid mindestens eines Metalls aus den Gruppen Ia, Ib, IIa, IIb des Periodensystems der Elemente zumischt.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind nach diesem Verfahren hergestellte Produkte sowie deren Verwendung zur Herstellung von Vulkanisaten.

Die Kautschuke besitzen vorzugsweise Glasübergangstemperaturen unter 0°C, insbesondere unter –25°C.

Der Ausdruck "EPDM" steht für Ethylen/Propylen/Dien-Terpolymerisate. EPDMs umfassen Kautschuke, in denen das Gewichtsverhältnis von Ethylen- zu Propylenresten im Bereich von 40:60 bis 65:35 liegt und die 1 bis 20 C=C-Doppelbindungen/1000 C-Atome aufweisen können. Als geeignete Dien-Monomere im EPDM seien beispielsweise genannt: konjugierte Diene, z.B. Isopren und Butadien-1,3, und nichtkonjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen, z.B. 1,4-Pentadien, 1,4-Hexadien, 1,5-Hexadien, 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien und 1,4-Octadien; cyclische Diene, z.B. Cyclopentadien, Cyclohexadien, Cyclooctadien und Dicyclopentadien; Alkyliiden- und Alkenyl-norbornene, z.B. 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclodiene.

Bevorzugt sind die nichtkonjugierten Diene Hexadien-1,5, Ethyliden-norbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt im EPDM beträgt vorzugsweise 0,5 bis

10 Gew.-%, bezogen auf EPDM.

Derartige EPDM-Kautschuke sind z.B. in der DE-OS 28 08 709 beschrieben.

Der Begriff "Butylkautschuk" im Sinne der Erfindung umfaßt Isobuten-Copolymerisate aus 95 bis 99,5, vorzugsweise 97,5 bis 99,5, Gew.-% Isobuten und 0,5 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2,5, Gew.-% copolymerisierbarem Dien, wie z.B. Butadien, Dimethylbutadien, Pentadien-1,3, insbesondere Isopren. Butylkautschuk wird in großtechnischem Maßstab fast ausschließlich als Isobuten/Isopren-Copolymerisat durch kationische Lösungspolymerisation bei niedriger Temperatur hergestellt; vgl. z.B. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd ed., Bd. 7, S. 688, Interscience Publ., New York—London—Sydney 1965 und Winnacker-Küchler, Chemische Technologie, 4. Aufl., Bd. 6, S. 550–555, Carl Hanser Verlag, München—Wien 1962.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Kautschuke besitzen in der Regel Mooney-Viskositäten (DIN 53 523, ML 1 + 4) von 10 bis 150, vorzugsweise von 25 bis 80 ME. Sie sind im wesentlichen frei von Carboxylgruppen, d.h. sie besitzen weniger als 0,8, vorzugsweise weniger als 0,5, insbesondere weniger als 0,3 Gew.-% Carboxylgruppen, jeweils bezogen auf Kautschuk.

Für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugte Peroxide sind Natriumperoxid, Bariumperoxid, insbesondere Zinkperoxid.

Den Kautschuken setzt man vor der Vulkanisation Vulkanisationshilfsmittel und — je nach Bedarf — Füllstoffe, wie z.B. Ruß, Weichmacher, Alterungsschutzmittel und/oder Verarbeitungshilfsmittel in üblichen Mengen zu.

Die Vulkanisation mit Hilfe von Schwefel oder Schwefelspendern kann nach üblichen Methoden erfolgen. Als Vulkanisationsmittel verwendet man in der Regel 0,2 bis 3,0 Gew.-% Schwefel (im Falle von Schwefelspender berechnet als freiwerdender Schwefel), bezogen auf Kautschuk.

Als Vulkanisationsmittel werden vorzugsweise keine Verbindungen mitverwendet, die nur in Gegenwart von Oxidationsmittel als Vulkanisationsmittel wirksam sind wie z.B. 1,3,5-Trinitrobenzol, m-Dinitrobenzol, Chinone, deren Halogenderivate, Chinonmono- und -diimine, p-Chinonmono- und -dioxim.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Vulkanisate sind hervorragende Materialien für Treib- bzw. Zahnriemen, bei denen ihr hohes Rückstellvermögen zur Geltung kommt. Außerdem zeigen sie als Dichtungsmaterialien jeglicher Art ausgezeichnete Eigenschaften.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung vulkanisierbarer Kautschukmassen durch Mischen von Kautschuk aus der Reihe bestehend aus (i) EPDM und (ii) Butylkautschuk und Zusätzen, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Kautschuk neben Schwefel und/oder Schwefelspender 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk, Peroxid mindestens eines Metalls aus den Gruppen Ia, Ib, IIa, IIb des Periodensystems der Elemente zumischt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wonach man 1 bis 5 Gew.-% Peroxid zumischt.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, wonach das Peroxid Zinkperoxid ist.
4. Nach Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 3 erhältliche Kautschukmassen.
5. Verwendung der Kautschukmassen nach Anspruch 4 zur Herstellung von Vulkanisaten.